

УДК 544.2:[546.56+22+212](084.2)

М.И.Жамбек

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова*  
(E-mail: zanga69@mail.ru)

### **Диаграмма редокс-потенциал – рН системы Cu–S–H<sub>2</sub>O в стандартных условиях**

В статье теоретически исследована и построена более полная, чем известная в литературе, диаграмма  $E$ -рН системы Cu–S–H<sub>2</sub>O в стандартных условиях, определены области стабильного существования, условия взаимопревращений сульфидов и оксидов меди. Впервые установлено образование в системе сульфида Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>. Медь, его сульфиды и оксиды расположены в ряд по убыванию их восстановительных свойств. Показано, что сульфиды меди могут располагаться в области гидротермального рудообразования.

*Ключевые слова:* система, редокс-потенциал, рН, медь, сера, вода, сульфиды, оксиды.

Термодинамическую устойчивость электрохимических систем в водных средах удобно характеризовать на основе диаграммы потенциал (активность электрона) — отрицательный логарифм активности водородных ионов (активность протона H<sup>+</sup>) — диаграммы  $E$ -рН, получившей название диаграммы Пурбэ.

Диаграмма Пурбэ может служить химико-термодинамической основой при решении вопросов устойчивости того или иного состояния системы и возможности протекания какой-либо реакции. Ею, в частности, можно пользоваться при рассмотрении вопросов (самопроизвольного или анодного) окисления металлов.

Чтобы понять причины отложения сульфидов в природе, а также условия образования их в различных гидрохимических и гидрометаллургических технологических процессах, необходимо выяснить поведение металлов и серы в водных растворах. Получаемая при этом информация может быть особенно полезной и ценной при проведении целенаправленного гидрохимического синтеза сульфидов, так как она позволяет расширить представление о сульфидных фазовых равновесиях и обеспечивает базу для выращивания монокристаллов, которые можно использовать для определения структурных параметров и физико-химических свойств сульфидов.

Диаграмма Пурбэ позволяет оценить термодинамически вероятное поведение химических элементов, установить пределы потенциалов и рН, внутри которых данное соединение элемента должно быть устойчивым, выяснить химическую природу продуктов окисления, находящихся в контакте с соединением (элементом) при данных значениях потенциалов и рН. Кроме того, она дает указания на то, за счет какой реакции — выделения водорода или восстановления кислорода — идет растворение вещества.

В настоящей работе теоретически исследовано взаимопревращение в системе Cu–S–H<sub>2</sub>O при стандартных условиях ( $T = 298,15$  К и  $P_{\text{общ}} = 101,3$  кПа) в зависимости от редокс-потенциала ( $E$ ) и рН. Изучение физико-химических условий образования сульфидов меди в водной среде представляет большой теоретический и практический интерес. Эта система исследовалась и ранее. Например, в [1–4] показано образование только двух сульфидов: Cu<sub>2</sub>S и CuS.

Между тем в системе Cu–S, кроме халькозина Cu<sub>2</sub>S и ковеллина CuS, известны [5] и другие сульфиды: джарлеит Cu<sub>49</sub>S<sub>25</sub>-III (Cu<sub>1,96</sub>S), дигенит Cu<sub>9</sub>S<sub>5</sub>-III и анилит Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>.

Для построения диаграммы E–pH использованы все сульфиды (кроме Cu<sub>49</sub>S<sub>25</sub>) и оксиды (Cu<sub>2</sub>O, CuO) меди, водные ионы: Cu<sup>+</sup><sub>(в)</sub>, Cu<sup>2+</sup><sub>(в)</sub>, HCuO<sub>2</sub><sup>2-</sup><sub>(в)</sub>, CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup><sub>(в)</sub>, HS<sup>-</sup><sub>(в)</sub>, S<sub>2</sub><sup>2-</sup><sub>(в)</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup><sub>(в)</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup><sub>(в)</sub> и H<sub>2</sub>S<sub>(в)</sub>, их стандартные термодинамические данные ( $\Delta G^0_{298}$ ,  $S^0_{298}$  и  $\Delta H^0_{298}$ ) для расчета  $\Delta G^0_{298,p}$ , взятые из известных термодинамических справочников, а также полученные путем сравнительного и приближенного методов расчета, и методика, описанная в [1].

Обычно диаграммы E–pH строят для четырех значений активности ионов, отличающихся друг от друга на два порядка: 10<sup>-6</sup>, 10<sup>-4</sup>, 10<sup>-2</sup> и 10<sup>0</sup> моль/л. В данной работе активность твердых (кристаллических) соединений и чистых жидкостей принята равной единице. В тех уравнениях окислительно-восстановительных процессов, где сера участвует в той или иной водорастворимой форме, ее активность (концентрация) принята равной 10<sup>-1</sup> моль/л. Такая величина выбрана в связи с тем, что она приблизительно соответствует активности H<sub>2</sub>S в растворе, насыщенном им при стандартных условиях. Активность медьсодержащих ионов принята равной 10<sup>-6</sup> моль/л. При равновесной активности ионов элемента в растворе, равной 10<sup>-6</sup> моль/л и менее, его можно считать устойчивым к окислению.

Для определения состояния устойчивости конденсированных фаз составляли все уравнения реакций их образования из одних и тех же исходных веществ с учетом всех комбинаций и перестановок, затем устанавливали метастабильные реакции и на диаграмму наносили линии зависимости E–pH, соответствующие стабильным равновесиям. Стабильность или метастабильность оксид-реакций определялась в направлении окисления от нижней части диаграммы к верхней. Все вычисления электродного потенциала (E) проведены при T = 298,15 К и P = 101,3 кПа общего давления.

Уравнения оксид-реакций, осуществляемых в системе Cu–S–H<sub>2</sub>O, зависимость оксид-потенциала E от pH среды, активность ионов и водорастворимых молекул серы, ионов меди, значения lgK<sub>p</sub> и pH представлены в таблице 1, а диаграмма E–pH — на рисунке. На диаграмме границы между полями стабильности твердых фаз обозначены сплошными линиями, растворенных компонентов — пунктирными. Номера линий на диаграмме соответствуют номерам уравнений равновесных химических процессов и зависимости E–pH.

Т а б л и ц а 1

**Возможные окислительно-восстановительные реакции в системе Cu-S-H<sub>2</sub>O и их электродные потенциалы в стандартных условиях (P<sub>общ</sub> = 101,3 кПа, T = 298,15 К)**

№ реакции	Уравнение реакции	$\frac{\Delta G^0_{298,p}}{\text{кДж моль}}$	Уравнение редокс-потенциала $E = E_0 + (0,05916/n) \times \lg([\text{Ox}]/[\text{Red}])$ , В; значение lgK <sub>p</sub>	pH взаимодействия; активность [], моль/л
1	2	3	4	5
1	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}^+_{(в)} + 2e^-$	-58,0	$-0,300 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	$[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-1}$
2	$9\text{Cu} + 5\text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightleftharpoons \text{Cu}_9\text{S}_5 + 10\text{H}^+_{(в)} + 10e^-$	-254,0	$-0,263 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	
3	$7\text{Cu} + 4\text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightleftharpoons \text{Cu}_7\text{S}_4 + 8\text{H}^+_{(в)} + 8e^-$	-204,0	$-0,264 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	
4	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}^+_{(в)} + 2e^-$	-21,6	$-0,112 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	
5	$2\text{Cu} + \text{HS}^-_{(в)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + \text{H}^+_{(в)} + 2e^-$	-97,9	$-0,508 - 0,0296\text{pH} - 0,0296\lg[\text{HS}^-]$	$[\text{HS}^-] = 10^{-1}$
6	$2\text{Cu} + \text{S}^{2-}_{(в)} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{S} + 2e^-$	-177,8	$-0,921 - 0,0296\lg[\text{S}^{2-}]$	$[\text{S}^{2-}] = 10^{-1}$
7	$2\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_9\text{S}_5 + 2\text{H}^+_{(в)} + 2e^-$	13,9	$0,072 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	

1	2	3	4	5
8	$7\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{в})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Cu}_7\text{S}_4 + 2\text{H}_{(\text{в})}^+ + 2e^-$	-2,1	$-0,011 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	
9	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{в})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{CuS} + 2\text{H}_{(\text{в})}^+ + 2e^-$	14,8	$0,077 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	$[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-1}$
10	$7\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{в})}^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{H}_{(\text{в})}^+ + 2e^-$	-42,1	$-0,218 - 0,0296\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	
11	$7\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{в})}^{2-} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Cu}_7\text{S}_4 + 2e^-$	-122,0	$-0,632 - 0,0296\lg[\text{S}^{2-}]$	$[\text{S}^{2-}] = 10^{-1}$
12	$7\text{Cu}_7\text{S}_4 + 3\text{H}_2\text{S}_{(\text{в})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{CuS} + 6\text{H}_{(\text{в})}^+ + 6e^-$	52,9	$0,091 - 0,0592\text{pH} - 0,0296\lg[\text{H}_2\text{S}]$	
13	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + 3\text{HS}_{(\text{в})}^- \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{CuS} + 3\text{H}_{(\text{в})}^+ + 6e^-$	-67,0	$-0,116 - 0,0296\text{pH} - 0,0296\lg[\text{HS}^-]$	
14	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + 3\text{S}_{(\text{в})}^{2-} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{CuS} + 6e^-$	-306,6	$-0,530 - 0,0296\lg[\text{S}^{2-}]$	
15	$7\text{CuS} + 12\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Cu}_7\text{S}_4 + 3\text{HSO}_{4(\text{в})}^- +$ $+ 21\text{H}_{(\text{в})}^+ + 18e^-$	616,9	$0,355 - 0,0690\text{pH} + 0,0099\lg[\text{HSO}_4^-]$	$[\text{HSO}_4^-] = 10^{-1}$
16	$7\text{CuS} + 12\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Cu}_7\text{S}_4 + 3\text{SO}_{4(\text{в})}^{2-} +$ $+ 24\text{H}_{(\text{в})}^+ + 18e^-$	649,5	$0,374 - 0,0789\text{pH} + 0,0099\lg[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-1}$
17	$2\text{Cu}_7\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{Cu}_2\text{S} + \text{HSO}_4^- +$ $+ 7\text{H}_{(\text{в})}^+ + 6e^-$	225,4	$0,389 - 0,0690\text{pH} + 0,0099\lg[\text{HSO}_4^-]$	
18	$2\text{Cu}_7\text{S}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_{4(\text{в})}^{2-} +$ $+ 8\text{H}_{(\text{в})}^+ + 6e^-$	236,3	$0,408 - 0,0789\text{pH} + 0,0099\lg[\text{SO}_4^{2-}]$	
19	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(\text{в})}^{2+} + \text{HSO}_{4(\text{в})}^- +$ $+ 7\text{H}_{(\text{в})}^+ + 10e^-$	411,2	$0,426 - 0,0414\text{pH} +$ $+ 0,0118\lg[\text{Cu}^{2+}] + 0,0059\lg[\text{HSO}_4^-]$	$[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-6}$
20	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(\text{в})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{в})}^{2-} +$ $+ 8\text{H}_{(\text{в})}^+ + 10e^-$	422,1	$0,437 - 0,0473\text{pH} +$ $+ 0,0118\lg[\text{Cu}^{2+}] + 0,0059\lg[\text{SO}_4^{2-}]$	
21	$\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{Cu} + \text{SO}_{4(\text{в})}^{2-} +$ $+ 8\text{H}_{(\text{в})}^+ + 6e^-$	292,1	$0,505 - 0,0789\text{pH} + 0,0099\lg[\text{SO}_4^{2-}]$	
22	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + 16\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{Cu}_{(\text{в})}^{2+} + 4\text{HSO}_{4(\text{в})}^- +$ $+ 28\text{H}_{(\text{в})}^+ + 38e^-$	1551,9	$0,423 - 0,0436\text{pH} +$ $+ 0,0109\lg[\text{Cu}^{2+}] + 0,0062\lg[\text{HSO}_4^-]$	
23	$\text{CuS} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{в})}^{2+} + \text{HSO}_{4(\text{в})}^{2-} +$ $+ 7\text{H}_{(\text{в})}^+ + 8e^-$	309,8	$0,401 - 0,0518\text{pH} +$ $+ 0,0074\lg[\text{Cu}^{2+}] + 0,0074\lg[\text{HSO}_4^-]$	

1	2	3	4	5
24	$\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(B)}^{2+} + \text{S} + 2e^-$	113,9	$0,590 - 0,0296 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	
25	$\text{H}_2\text{S}_{(B)} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}_{(B)}^+ + 2e^-$	27,4	$0,142 - 0,0592 \text{pH} - 0,0296 \lg[\text{H}_2\text{S}]$	
26	$\text{H}_2\text{S}_{(B)}^- \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_{(B)}^+ + 2e^-$	-12,6	$-0,065 - 0,0296 \text{pH} - 0,0296 \lg[\text{HS}^-]$	
27	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + 7\text{H}_{(B)}^+ + 6e^-$	195,9	$0,338 - 0,0690 \text{pH} + 0,0099 \lg[\text{HSO}_4^-]$	
28	$\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{HSO}_4^{2-} + 8\text{H}_{(B)}^+ + 6e^-$	206,8	$0,357 - 0,0790 \text{pH} + 0,0099 \lg[\text{SO}_4^{2-}]$	
29	$\text{Cu}_7\text{S}_4 \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 7\text{Cu}_{(B)}^{2+} + 4\text{S} + 14e^-$	768,3	$0,569 + 0,0296 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	
30	$\text{Cu}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Cu}_{(B)}^{2+} + \text{S} + 4e^-$	215,3	$0,558 + 0,0296 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	
31	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(B)}^{2+} + 2e^-$	65,0	$0,337 + 0,0296 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	
32	$2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_{(B)}^+ + 2e^-$	90,8	$0,471 - 0,0592 \text{pH}$	
33	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{CuO} + 2\text{H}_{(B)}^+ + 2e^-$	129,2	$0,669 - 0,0592 \text{pH}$	
34	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_{(B)}^+ \rightleftharpoons$ $2\text{Cu}_{(B)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + 2e^-$	39,1	$0,203 + 0,0592 \text{pH} + 0,0592 \lg[\text{Cu}^{2+}]$	
35	$\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons 2\text{CuO}_2^{2-} + 6\text{H}_{(B)}^+ + 2e^-$	493,9	$2,560 - 0,1776 \text{pH} + 0,0592 \lg[\text{CuO}_2^{2-}]$	$[\text{CuO}_2^{2-}] = 10^{-6}$
36	$\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}_{(B)}^+ + 2e^-$	292,4	$1,515 - 0,1183 \text{pH} + 0,0296 \lg[\text{CuO}_2^{2-}]$	
37	$\text{Cu}_{(B)}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CuO} + 2\text{H}_{(B)}^+$	45,0	-7,89	$\text{pH} = 3,94 - 0,5 \lg[\text{Cu}^{2+}]$
38	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{H}_{(B)}^+$	182,4	-31,95	$\text{pH} = 16,0 + 0,5 \lg[\text{CuO}_2^{2-}]$
1'	$\text{H}_2\text{S}_{(B)} \rightleftharpoons \text{H}_{(B)}^+ + \text{HS}_{(B)}^-$	40,0	-7,0	$\text{pH} = 7,0 + \lg([\text{HS}^-]/[\text{H}_2\text{S}])$
2'	$\text{HS}_{(B)}^- \rightleftharpoons \text{H}_{(B)}^+ + \text{S}_{(B)}^{2-}$	79,9	-14,0	$\text{pH} = 14,0 + \lg([\text{S}^{2-}]/[\text{HS}^-])$
3'	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}_{(B)}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	10,9	-1,91	$\text{pH} = 1,91 + \lg([\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-])$
4'	$\text{Cu}_{(B)}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + 3\text{H}_{(B)}^+$	152,4	-26,7	$\text{pH} = 8,9 + \lg([\text{HCuO}_2^-]/$ $/[\text{Cu}^{2+}])$
5'	$\text{HCuO}_2^- \rightleftharpoons \text{H}_{(B)}^+ + \text{CuO}_2^{2-}$	75,0	-13,13	$\text{pH} = 13,1 + \lg([\text{CuO}_2^{2-}]/$ $/[\text{HCuO}_2^-])$
6'	$\text{Cu}_{(B)}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}_{(B)}^{2+} + e^-$	14,8	$0,153 + 0,0592 \cdot \lg([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+])$	$[\text{Cu}^+] = 10^{-6}$
7'	$\text{Cu}_{(B)}^+ + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\rightleftharpoons \text{HCuO}_2^- + 3\text{H}_{(B)}^+ + e^-$	167,8	$1,739 - 0,1775 \text{pH} +$ $+ 0,0592 \cdot \lg([\text{CuO}_2^-]/[\text{Cu}^+])$	$[\text{HCuO}_2^-] = 10^{-6}$
8'	$\text{Cu}_{(B)}^+ + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightleftharpoons$ $\text{CuO}_2^{2-} + 4\text{H}_{(B)}^+ + e^-$	242,2	$2,510 - 0,2366 \text{pH} +$ $+ 0,0592 \cdot \lg([\text{CuO}_2^{2-}]/[\text{Cu}^+])$	
a	$\text{O}_{2(r)} + 4\text{H}_{(B)}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$		$1,228 - 0,0592 \text{pH}$	
b	$2\text{H}_{(B)}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(r)}$		$-0,0592 \text{pH}$	

Примечание. Агрегатное состояние твердого вещества в уравнениях реакций не указано.

Для водных сред наиболее важной в диаграмме  $E$ - $pH$  является условие электрохимического равновесия воды. В таблице 1 нижний предел существования воды при  $P(H_2) = 101,3$  кПа описан уравнениями реакции разложения воды (восстановлением ионов  $H^+$ ) с выделением  $H_2$  и потенциала  $E = -0,0592pH$  (уравнения «в»), верхний предел устойчивости воды при  $P(O_2) = 101,3$  кПа описан уравнениями реакции восстановления кислорода до воды и потенциала  $E = 1,228 - 0,0592pH$  (уравнения «а»). Нижний и верхний пределы устойчивости воды на диаграмме показаны штрихпунктирными линиями «в» и «а». При изменении  $pH$  раствора от  $-2$  до  $16$  потенциал водородного электрода (линия «в») изменяется от  $0,1183$  В до  $-0,9466$  В ( $E = 0$  при  $pH = 0$ ), а потенциал кислородного электрода (разложения  $H_2O$  с образованием  $O_2$ ), т.е. линия «а», описывающая верхний предел устойчивости воды, изменяется от  $1,3463$  В до  $0,2814$  В ( $E = 1,228$ В при  $pH = 0$ ).

Таким образом, на диаграммах  $E$ - $pH$  область, ограниченная линиями «а» и «в», разграничивает область электрохимической устойчивости воды, т.е. в этой области разложение воды термодинамически невозможно.

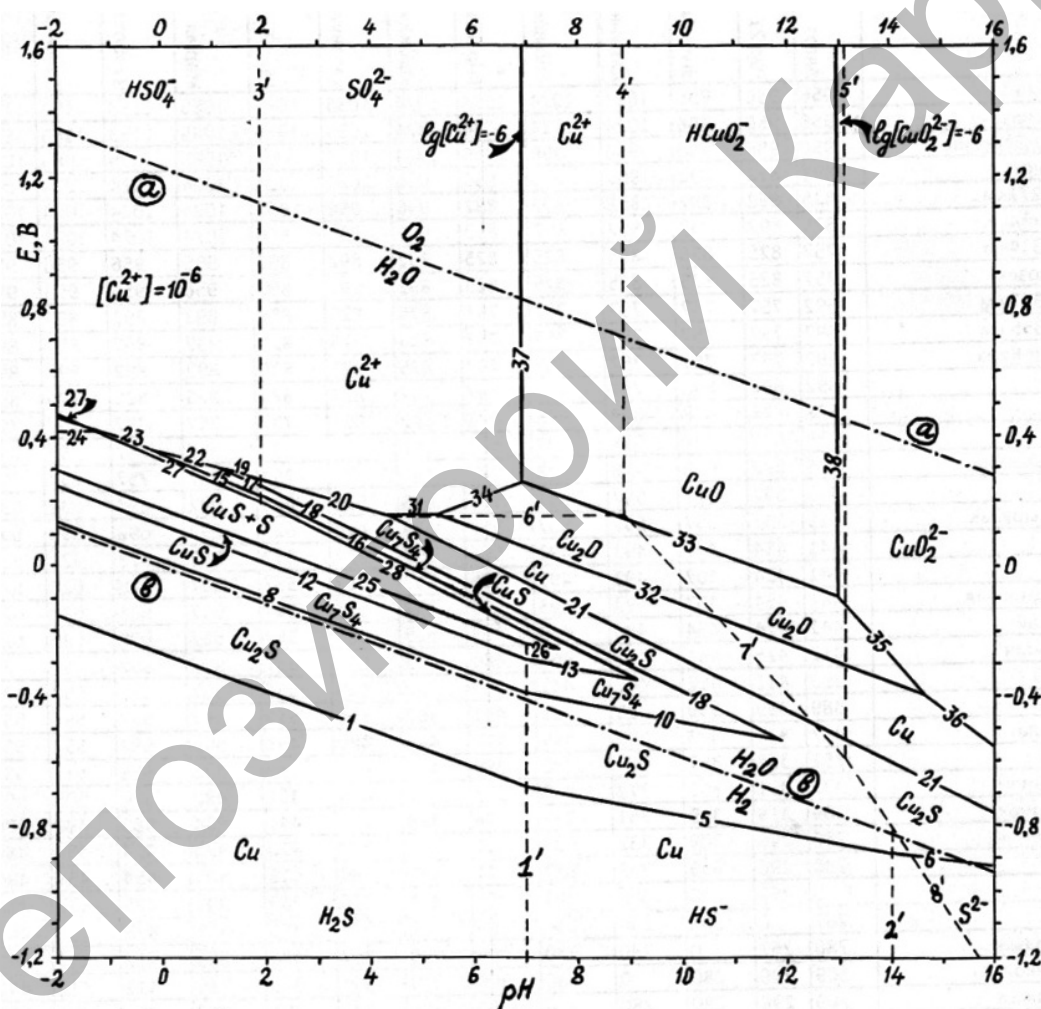


Рисунок.  $E$ - $pH$  диаграмма системы  $Cu-S-H_2O$  при  $T = 298,15$  К и  $P_{общ} = 101,3$  кПа

Как видно из диаграммы (см. рис.), в центре ее левой половины расположена область устойчивости серы от потенциала  $0,290$  В ( $pH = -2$ ) до  $-0,243$  В ( $pH = 7$ ) и далее до  $E = -0,260$  В ( $pH = 7,63$ ) (линии 25, 26 снизу). Сверху область устойчивости серы ограничена линией 27 с потенциалами  $0,466$  В ( $pH = -2$ ) и  $0,197$  В ( $pH = 1,9$ ); линией 28 с потенциалами  $0,197$  В ( $pH = 1,9$ ) и  $-0,260$  В ( $pH = 7,63$ ). Линии 26 и 28 пересекаются при  $pH = 7,63$ , что свидетельствует об ограничении области существования серы справа от него. Согласно уравнению (линии) 27 между  $pH = -1,13$  и  $-2$  и соответствующих потенциалов от  $0,412$  В до  $0,466$  В сера взаимодействует с  $H_2O_{(ж)}$  и переходит в ионы

$\text{HSO}_4^-$  (в). Таким образом, сера стабильна в области диаграммы, ограниченной линиями 25, 26 снизу и 27, 28 сверху.

Область *S* окружает область устойчивости ковеллина  $\text{CuS}$ , ограниченная линиями 12 и 13 снизу; 24, 23, 15 и 16 сверху. Линии 13 и 16 пересекаются при  $\text{pH} = 9,13$ , что ограничивает область существования  $\text{CuS}$  справа от него.

Далее, область  $\text{CuS}$  окружает более большая область существования сульфида  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ , ограниченная линиями 8, 10 снизу и 22, 17, 18 сверху. Линии 10 и 18 пересекаются при  $\text{pH} = 11,88$ . Поэтому при  $\text{pH}$  больше чем 11,88  $\text{CuS}$  не может существовать. Область стабильности  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  определена впервые.

Область стабильности сульфида  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  окружена самой большой областью существования халькозина  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ограниченной линиями 1, 5, 6 снизу; 19, 20 и 21 сверху. Линии 6 и 21 пересекают ось ординаты-потенциала *E* справа при  $\text{pH} = 16$  с  $E = -0,893$  В и  $-0,767$  В соответственно.

Области стабильности серы, сульфидов  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  слева ограничиваются осью потенциала *E* (ординаты) при  $\text{pH} = -2$ .

Ниже нижней области, ограниченной линиями (уравнениями) 1, 5, 6, и выше верхней области стабильности  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ограниченной линиями 21, 31, 32, 36 и осью *E* ( $\text{pH} = 16$ ), находится металлическая медь.

Выше линии 32, в области, ограниченной этой линией и линиями 34, 33, 35, находится область стабильности куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

В области, ограниченной осью ординаты слева (потенциал *E* при  $\text{pH} = -2$  больше чем 0,412 В) и линиями 24, 23, 22, 19, 20, 31, 34, вертикальной линией 37, существуют ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (в). В области, ограниченной линией 33, вертикальными линиями 37 при  $\text{pH} = 6,95$  и 38 при  $\text{pH} = 13$ , существует тенорит  $\text{CuO}$ . Область существования ионов  $\text{CuO}_2^-$  (в) ограничена вертикальной линией 38, осью ординаты *E* справа при  $\text{pH} = 16$  и линиями 35, 36.

Для анализа процессов, происходящих в системе, составили таблицу 2, представляющую пределы потенциалов и  $\text{pH}$  среды, которая позволяет описать процессы образования соединений и их взаимопревращения.

При взаимодействии твердой (кристаллической) меди с  $\text{H}_2\text{S}$  (в) термодинамически вероятно образование сульфидов  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{CuS}$  (для всех  $\Delta G_{298, \text{p}}^0 < 0$ ). Однако, в соответствии с уравнениями реакций 1–4 (табл. 1), сульфиды  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  и  $\text{CuS}$  метастабильны, так как их электродные потенциалы (уравнения 2–4 для *E*) при одинаковых  $\text{pH}$  и концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  (в) больше, чем *E* реакции образования  $\text{Cu}_2\text{S}$  (уравнение 1). Поэтому из всех возможно образуемых сульфидов только  $\text{Cu}_2\text{S}$  является стабильным и на диаграмму наносятся линии, соответствующие уравнениям реакций взаимодействия  $\text{Cu}$  с  $\text{H}_2\text{S}$  (в) (линия 1 от потенциала  $-0,152$  В при  $\text{pH} = -2$  до  $-0,685$  В при  $\text{pH} = 7$ ), с  $\text{HS}^-$  (в) (линия 5 от потенциала  $-0,685$  В при  $\text{pH} = 7$  до  $-0,893$  В при  $\text{pH} = 14$ ) и с  $\text{S}^{2-}$  (в) (линия 6, параллельная оси  $\text{pH}$ , при потенциале  $-0,893$  В).

Далее, при взаимодействии  $\text{Cu}_2\text{S}$  с  $\text{H}_2\text{S}$  (в) (уравнения реакций 7–9) термодинамически вероятно образование только сульфида  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  (уравнение 8,  $\Delta G_{\text{p}, 298}^0 = -2,1$  кДж/моль). Сульфиды  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ,  $\text{CuS}$  метастабильны (уравнения 7, 9), так как их электродные потенциалы выше, чем *E* для  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ , являющегося стабильным. По уравнению реакции 10 и соответствующему ему потенциалу при взаимодействии  $\text{Cu}_2\text{S}$  с  $\text{HS}^-$  (в) также образуется стабильный  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .

Таким образом, линия 8 от потенциала 0,137 В ( $\text{pH} = -2$ ) до потенциала  $-0,540$  В ( $\text{pH} = 11,88$ ) соответствует переходу  $\text{Cu}_2\text{S}$  на  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .

При дальнейшем повышении потенциала  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ , взаимодействуя с  $\text{H}_2\text{S}$  (в), по уравнениям реакции и потенциалу 12, в пределах потенциалов 0,240 В ( $\text{pH} = -2$ ) и  $-0,294$  В ( $\text{pH} = 7$ ), и с  $\text{HS}^-$  (в) по уравнениям реакции и потенциалу 13, в пределах потенциалов  $-0,294$  В ( $\text{pH} = 7$ ) и  $-0,357$  В ( $\text{pH} = 9,13$ ), переходит в  $\text{CuS}$ .

В соответствии с линией и уравнением 25, в пределах потенциалов 0,290 В ( $\text{pH} = -2$ ) и  $-0,243$  В ( $\text{pH} = 7$ ) из  $\text{H}_2\text{S}$  (в), и далее в соответствии с линией 26 до потенциала  $-0,260$  В ( $\text{pH} = 7,63$ ) из  $\text{HS}^-$  (в) образуется сера. При повышении потенциала *S*, взаимодействуя с водой по уравнению 27, в пределах потенциалов 0,466 В ( $\text{pH} = -2$ ) и 0,197 В ( $\text{pH} = 1,9$ ) превращается в ионы  $\text{HSO}_4^-$  (в) и далее в соответствии с уравнением 28 до потенциала  $-0,260$  В ( $\text{pH} = 7,63$ ) переходит в ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (в).

Сульфид  $\text{CuS}$ , взаимодействуя с водой в соответствии с уравнением (линией) 16, в пределах потенциалов  $-0,357$  В ( $\text{pH} = 9,13$ ) и 0,214 В ( $\text{pH} = 1,9$ ), переходит в сульфид  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  и ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  (в), далее в соответствии с линией 15 до потенциала 0,345 В ( $\text{pH} = 0$ ) — в  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  и ионы  $\text{HSO}_4^{2-}$  (в), затем в соответствии с уравнением 23 до потенциала 0,412 В ( $\text{pH} = -1,13$ ) — в ионы  $\text{Cu}^{2+}$  (в) и  $\text{HSO}_4^-$  (в).

**Пределы редокс-потенциалов (*E*) и pH среды равновесных химических реакций,  
происходящих в системе Cu–S–H<sub>2</sub>O при стандартных условиях**

Номера уравнений реакций	Схемы уравнений равновесных химических процессов	Потенциалы ( <i>E</i> ), В		pH среды	
		слева	справа	слева	справа
1	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$	-0,152	-0,685	-2	7
5	$\text{Cu} + \text{HS}^-_{(в)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$	-0,685	-0,893	7	14
6	$\text{Cu} + \text{S}^{2-}_{(в)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}$	-0,893	-0,893	14	16
8	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightarrow \text{Cu}_7\text{S}_4$	0,137	-0,396	-2	7
10	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{HS}^-_{(в)} \rightarrow \text{Cu}_7\text{S}_4$	-0,396	-0,540	7	11,88
12	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightarrow \text{CuS}$	0,240	-0,294	-2	7
13	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{HS}^-_{(в)} \rightarrow \text{CuS}$	-0,294	-0,357	7	9,13
25	$\text{H}_2\text{S}_{(в)} \rightarrow \text{S}$	0,290	-0,243	-2	7
26	$\text{HS}^-_{(в)} \rightarrow \text{S}$	-0,243	-0,260	7	7,63
27	$\text{S} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{HSO}_4^-_{(в)}$	0,466	0,197	-2	1,9
28	$\text{S} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}_{(в)}$	0,197	-0,260	1,9	7,63
16	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{SO}_4^{2-}_{(в)}$	-0,214	-0,357	1,9	9,13
15	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{HSO}_4^-_{(в)}$	0,345	0,214	0	1,9
23	$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(в)} + \text{HSO}_4^-_{(в)}$	0,412	0,345	-1,13	0
24	$\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(в)} + \text{S}$	0,412	0,412	-2	-1,13
18	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_4^{2-}_{(в)}$	0,248	-0,540	1,9	11,88
17	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{HSO}_4^-_{(в)}$	0,301	0,248	1,13	1,9
22	$\text{Cu}_7\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(в)} + \text{HSO}_4^-_{(в)}$	0,345	0,301	0	1,13
21	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu} + \text{SO}_4^{2-}_{(в)}$	0,160	-0,767	4,31	16
20	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(в)} + \text{SO}_4^{2-}_{(в)}$	0,271	0,160	1,9	4,31
19	$\text{Cu}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(в)} + \text{HSO}_4^-_{(в)}$	0,301	0,271	1,13	1,9
31	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}_{(в)}$	0,160	0,160	4,31	5,29
32	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$	0,160	-0,395	5,29	14,63
36	$\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(в)}$	-0,395	0,555	14,63	16
34	$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+_{(в)} \rightarrow \text{Cu}^{2+}_{(в)}$	0,160	0,258	5,29	6,95
33	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{CuO}$	0,258	-0,101	6,95	13
35	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(в)}$	-0,101	-0,395	13	14,63
37	$\text{Cu}^{2+}_{(в)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{CuO}$	-	-	6,95	-
38	$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{CuO}_2^{2-}_{(в)}$	-	-	13	-

В соответствии с параллельной оси pH линией 24 сульфид CuS при потенциале 0,412 В и в пределах pH от -1,13 до -2 переходит в ионы  $\text{Cu}^{2+}_{(в)}$  и S.

Сульфид  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ , взаимодействуя с водой, в соответствии с уравнением (линией) 18, в пределах потенциалов -0,540 В (pH = 11,88) и 0,248 В (pH = 1,9), превращается в сульфид  $\text{Cu}_2\text{S}$  и ионы  $\text{SO}_4^{2-}_{(в)}$ , затем, в соответствии с уравнением и линией 17 до потенциала 0,301 В (pH = 1,13), переходит в  $\text{Cu}_2\text{S}$  и ионы  $\text{HSO}_4^-_{(в)}$  и далее, в соответствии с уравнением и линией 22 до потенциала 0,345 В (pH = 0) — в ионы  $\text{Cu}^{2+}_{(в)}$ ,  $\text{HSO}_4^-_{(в)}$ .

Сульфид  $\text{Cu}_2\text{S}$  при взаимодействии с водой согласно уравнению (линии) 19, в пределах потенциалов 0,301 В (pH = 1,13) и 0,271 В (pH = 1,9), переходит в ионы  $\text{Cu}^{2+}_{(в)}$  и  $\text{HSO}_4^-_{(в)}$ , затем в соответствии с уравнением и линией 20 до потенциала 0,160 В (pH = 4,31) — в ионы  $\text{Cu}^{2+}_{(в)}$  и  $\text{SO}_4^{2-}_{(в)}$  и далее в соответствии с уравнением и линией 21 до потенциала -0,767 В (pH = 16) — в элементарную медь и ионы  $\text{SO}_4^{2-}_{(в)}$ .

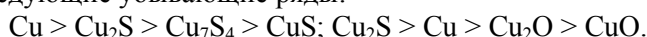
Медь в соответствии с уравнением и линией 31, параллельной оси pH, при потенциале 0,160 В в пределах pH от 4,31 до 5,29 окисляется до ионов  $\text{Cu}^{2+}_{(в)}$ .

При понижении потенциала до -0,395 В (pH = 14,63) медь в соответствии с уравнением и линией 32, взаимодействуя с водой, образует  $\text{Cu}_2\text{O}$  и затем в интервале потенциалов -0,395 В (pH = 14,63) и -0,555 В (pH = 16) согласно уравнению и линии 36 переходит в ионы  $\text{CuO}_2^{2-}_{(в)}$ .

Оксид  $\text{Cu}_2\text{O}$ , взаимодействуя по уравнению 34 с протонами ( $\text{H}^+_{(B)}$ ), в интервале потенциалов 0,160 В (рН = 5,29) и 0,258 В (рН = 6,95), образует ионы  $\text{Cu}^{2+}_{(B)}$  и воду, затем, взаимодействуя с водой по уравнению 33, в интервале потенциалов 0,258 В (рН = 6,95) и –0,101 В (рН = 13), переходит в оксид  $\text{CuO}$  и далее по уравнению 35, в интервале потенциалов –0,101 В (рН = 13) и –0,395 В (рН = 14,63), — в ионы  $\text{CuO}_2^{2-}_{(B)}$ . Ионы  $\text{Cu}^{2+}_{(B)}$  при взаимодействии с водой по уравнению 37 (вертикальной линии) при рН = 6,95 образуют  $\text{CuO}$ , который, взаимодействуя с водой по уравнению 38 (вертикальной линии), переходит в ионы  $\text{CuO}_2^{2-}_{(B)}$ .

Пунктирными линиями представлены процессы диссоциации водорастворимых молекул и ионов:  $\text{H}_2\text{S}_{(B)}$  (линия 1');  $\text{HS}^-_{(B)}$  (2');  $\text{HSO}_4^-_{(B)}$  (3');  $\text{HCuO}_2^-_{(B)}$  (5'); взаимодействие  $\text{Cu}^{2+}_{(B)}$  с водой с образованием  $\text{HCuO}_2^-_{(B)}$  (4'); окисление  $\text{Cu}^+_{(B)}$  до  $\text{Cu}^{2+}_{(B)}$  (6'); взаимодействие  $\text{Cu}^+_{(B)}$  с водой с образованием  $\text{HCuO}_2^-_{(B)}$  (7') и  $\text{CuO}_2^{2-}_{(B)}$  (8').

Полученная диаграмма системы  $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$  при  $T = 298,15 \text{ K}$  и  $P = 101,3 \text{ кПа}$  позволяет заключить, что по восстановительным свойствам медь, его сульфиды и оксиды в зависимости от рН и  $E$  можно расположить в следующие убывающие ряды:



Как видно из диаграммы  $E$ –рН системы  $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ , наиболее широкими полями стабильности обладают сульфид  $\text{Cu}_2\text{S}$ , затем  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  и наименьшими полями —  $\text{CuS}$ , затем сера. При этом площадь стабильности как сульфидов, так и серы увеличивается при переходе от щелочной к кислой среде. Например, для  $\text{Cu}_2\text{S}$  между линиями устойчивости 6 (нижняя) и 21 (верхняя)  $\Delta E$  в сильно щелочной среде (рН = 16) составляет 0,124 В; в нейтральной среде (рН = 7) —  $\Delta E = 0,628 \text{ В}$ ; затем в кислой среде (рН = 4) —  $\Delta E = 0,678 \text{ В}$ .

Области стабильности  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{CuS}$  ограничиваются справа значениями рН = 11,88 и 9,13 соответственно. Поэтому эти сульфиды могут хорошо растворяться в щелочах при рН бóльших, чем указанные, и не растворяются или совсем плохо растворяются в кислотах.

Таким образом, построена более полная, чем известные в литературе, диаграмма  $E$ –рН системы  $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ , которую можно использовать для определения и контроля условий получения сульфидов ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ ,  $\text{CuS}$ ) и оксидов ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) меди, оценки их поведения в водном растворе в присутствии электричества, определения порядка окисления и восстановления сульфидов меди и  $\text{Cu}_2\text{O}$ , выбора необходимых условий ( $E$ , рН, концентрация ионов) для перевода меди в раствор, превращения в сульфиды и оксиды. Впервые в системе  $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$  установлено образование сульфида  $\text{Cu}_7\text{S}_4$ .

Диаграмма также позволяет предсказать условия образования сульфидов  $\text{Cu}$  в природных условиях, так как область гидротермального рудообразования описывается уравнениями

$$E = 0,2631 - 0,0592\text{pH} [1] \text{ или } E = 0,3148 - 0,0592\text{pH} [6] \text{ — для верхнего предела;}$$

$$E = 0,1725 - 0,0592\text{pH} [1] \text{ — для нижнего предела.}$$

Все сульфиды меди в соответствии с диаграммой  $E$ –рН могут располагаться в области гидротермального рудообразования в зависимости от  $E$  и рН среды.

#### Список литературы

- 1 Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия / Пер. с англ. И.С.Витовской; под ред. И.Д.Рябчикова, В.В.Щербины. — М.: Мир, 1968. — 368 с.
- 2 Дудкин А.В. Физико-химические параметры растворения сульфидов металлов (Cu, Co, Ni, Pb, Ag) под действием электрического тока: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Липецк, 1999. — 23 с.
- 3 Мамырбаева К.К. Гидрометаллургическая переработка окисленных и смешанных медных руд: Дис. ... д-ра философии (PhD). — Алматы, 2012. — 127 с.
- 4 Рогожников Д.А. Комплексная гидрометаллургическая переработка многокомпонентных сульфидных промпродуктов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Екатеринбург, 2013. — 22 с.
- 5 Воган Д.Дж., Крейг Дж.Р. Химия сульфидных минералов / Пер с англ. Н.С.Бортниковой и Р.М.Минеевой; под ред. д.г.-м.н. И.Я.Некрасова. — М.: Мир, 1981. — 576 с.
- 6 Сергеева Э.И., Наумов В.Б., Ходаковский И.Л. Условия образования сульфидов мышьяка в гидротермальных месторождениях // Геохимия гидротермального рудообразования. — М.: Наука, 1971. — С. 210–222.

М.И.Жамбек

## **Cu–S–H<sub>2</sub>O жүйесінің стандарттық жағдайлардағы редокс-потенциал – рН диаграммасы**

Мақалада стандарттық жағдайларда Cu–S–H<sub>2</sub>O жүйесінің E–рН диаграммасы әдебиеттерде келтірілгендерге қарағанда толығырақ теориялық зерттелген және құрылған, мыс сульфидтері мен оксидтерінің тұрақты орналасу аумағы, өзара алмасуы анықталған. Жүйеде Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> сульфидінің пайда болуы бірінші рет көрсетілген. Мыс, оның сульфидтері мен оксидтері тотықсыздандырғыштық қасиеттерінің кемуі бойынша қатарға орналастырылған. Мыс сульфидтерінің кеннің гидротермалдық пайда болу аймағында орналасу мүмкіндігі көрсетілген.

M.I.Zhambek

## **The redox-potential – pH diagrams systems Cu-S-H<sub>2</sub>O in the standard conditions**

More detailed than known in literature E-pH diagram of the system Cu-S-H<sub>2</sub>O in the standard conditions was built and theoretically studied in this article. The areas of stable existence of copper sulfides and oxides and their interchange reactions were determined. The formation of the sulfide Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub> was established for the first time. Copper, its sulfides and oxides were placed to the row according to decreasing their reduction properties. It was shown that copper sulfides can be placed in the area hydrothermal ore-formation.

### References

- 1 Garrels R.M., Christ Ch.L. *Solutions, Minerals and Equilibria*, New York: Harper and Row, 1965.
- 2 Dudkin A.V. *Physicochemical parameters of salvation of metal (Cu, Co, Ni, Pb, Ag) sulfides under exposure of electrical current*, Dis. abstract, Lipezk, 1999, 23 p.
- 3 Mamyrbayeva K.K. *Hydrometallurgical reprocessing of oxidated and mixed copper ores*, Dis. abstract, Almaty, 2012, 127 p.
- 4 Rogozhnikov D.A. *Complex hydrometallurgical reprocessing of multicomponent sulfide industrial products*, Dis. abstract, Yekaterinburg, 2013, 22 p.
- 5 Vaughan D.J., Craig J.R. *Mineral chemistry of metal sulfides*, Cambridge University Press, Cambridge, London–New York–Melbourne, 1978.
- 6 Sergeeva E.I., Naumov V.B., Hodakovskiy I.L. *Geochemistry of hydrothermal ore-formation*, Moscow: Nauka, 1971, p. 210–222.

### Сведения об авторе

**Жамбек Матыбай Иманбекұлы** — кандидат химических наук, Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова.

### Information about author

**Zhambek Matibay Imanbekuly** — candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.